



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 G03F 7/039, C08L 33/06, 25/00, C08F 299/00, C09D 133/04, 125/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/27515</p> <p>(43) 国際公開日 1997年7月31日(31.07.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00175</p> <p>(22) 国際出願日 1997年1月27日(27.01.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/32814. 1996年1月26日(26.01.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 阿部信紀(ABE, Nobunori)(JP/JP) 高橋信一(TAKAHASHI, Nobukazu)(JP/JP) 〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティ401号 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: RESIST COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 レジスト組成物</p> <p>(57) Abstract A resist composition having improved sensitivity, resolution, and heat resistance and comprising (a) a polymer comprising structural units having a group instable against acids and (b) a radiation-sensitive compound capable of generating acids upon irradiation with an actinic radiation, wherein the polymer (a) is one prepared by polymerizing 10 to 100% by weight of a (meth)acrylic ester (i) containing an allyl group having at least two substituents as an alcohol residue with 0 to 90 % by weight of a monomer (ii) copolymerizable with the (meth)acrylic ester, and a method for pattern formation using the resist composition.</p> <p style="text-align: center;">WP 377294 date isn't good though</p>		

(57) 要約

酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有する重合体 (a) と、活性化放射線により照射されると酸を生成する放射線感応性化合物 (b) とを含有するレジスト組成物において、該重合体 (a) が、少なくとも2個の置換基を持つアリル基をアルコール残基とする (メタ) アクリル酸エステル (i) 10~100重量%と、これと共重合可能なモノマー (ii) 0~90重量%とを重合してなる重合体であることを特徴とする、感度、解像度、耐熱性に優れたレジスト組成物、及び該レジスト組成物を用いたパターン形成方法が提供される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア共和国
BB	バルバドス	GA	ガボン	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TC	トクカ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MW	モザンビーク	TR	トルコ
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	コンゴ	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	米国
CI	コート・ジボアール	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
CN	中国	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
CZ	チェコ共和国	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						

## 明細書

## レジスト組成物

5      技術分野

本発明は、レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、クリプトンフルオライド（KrF）エキシマレーザー光、電子線などの活性化放射線の照射によるパターン形成が可能なレジスト組成物に関する。本発明のレジスト組成物は、感度及び解像度  
10 に優れているため、半導体素子の微細加工用レジストとして特に好適である。また、本発明は、このような優れたレジスト特性を有するレジスト組成物を用いたパターン形成方法に関し、さらには、耐熱性に優れたレジストパターンの形成方法に関する。

15      背景技術

レジストを用いて微細パターンを形成するには、一般に、基板上に、レジストを含有する溶液を塗布し、乾燥させてレジスト膜（感光膜）を形成した後、該レジスト膜にパターン状に活性化放射線を照射して潜像を形成し、次いで、それを現像してネガまたはポジの  
20 画像を形成するリソグラフィー技術が採用されている。

レジストを用いた微細加工により半導体素子を製造する場合、基板としてシリコンウェーハを用い、その表面に上記リソグラフィー技術によって画像（レジストパターン）を形成し、次いで、レジストパターンを保護膜として基板のエッチングを行った後、残存する  
25 レジストパターンを除去している。

近年、IC、LSI、さらにはVLSIへと半導体の高集積化、

高密度化、小型化、高速化が進むにつれて、半導体素子の微細加工に対する要求が高まり、現在では、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線や可視光線を用いる従来のリソグラフィーでは、このような微細パターンの形成がきわめて困難であり、歩留りの低下も著しい。

このため、波長 $350\sim450\text{nm}$ の近紫外線光を利用する従来のフォトリソグラフィーに代えて、露光の解像度を高めるために、活性化放射線として、近紫外線より波長の短い遠紫外線（短波長紫外線）やKrFエキシマレーザー光などを用いるリソグラフィー技術が研究されている。

しかし、短波長紫外線やKrFエキシマレーザー光を使用した場合、従来のオルトキノンジアジド化合物を感光剤として含有するレジスト組成物では、感光波長が固定されているため、解像度の向上を目的とした露光波長の単波長化に適用することができないという問題が生じてきた。

そのために、近年、レジストの高感度化と高解像度化を目的に、  
（１）基材高分子（樹脂結合剤）、（２）光の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び（３）光酸発生剤より発生した酸を触媒として反応し、基材高分子の現像液に対する溶解性を変化させる物質（感酸物質）の３成分系からなる微細加工用のレジスト組成物が開発されている（特開平３－１０７１６０号公報）。また、  
①光酸発生剤、及び②光酸発生剤より発生した酸を触媒として分解し、現像液に対する溶解性が変化する化合物または樹脂結合剤の２成分系からなるレジスト組成物も提案されている。具体的に、光酸発生剤と組み合わせる化合物または樹脂結合剤として、例えば、アセタール化合物（特開昭４８－８９００３号公報）、エノールエー

テル化合物（特開昭 5 5 - 1 2 9 9 5 号公報）、主鎖にオルトエステル基を有する重合体（特開昭 5 6 - 1 7 3 4 5 号公報）、及びカルボン酸の *tert*-ブチルエステル基またはフェノールの *tert*-ブチルカーボネート基を有する重合体（特公平 2 - 2 7 6 6 0 号公報）が提案されている。しかし、これら従来のレジスト組成物は、感度、保存安定性、経時安定性、解像度、及びパターン形状などの点で、十分に満足できる性能を有するものではなく、さらなる改良が求められていた。

最近、レジストの高感度化と熱安定化を図るため、アルカリ可溶性樹脂に、酸または塩基により分解される保護基として、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-アミルオキシカルボニル基、*t*-ブチル基、*t*-ヘキシル基、アリル基、または 2-シクロヘキシル基を結合させたレジスト組成物（特開平 4 - 1 5 8 3 6 3 号公報）が提案されている。これらの保護基が導入されたアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液に対する溶解から保護されるが、例えば、光酸発生剤からの酸によりこれらの保護基が分解して、アルカリ現像液に対して可溶性となる。また、感酸物質として分子内に *tert*-アミルエステル構造を有する化合物を使用したレジスト組成物（特開平 4 - 2 6 9 7 5 4 号公報）が提案されている。このような種々の検討により、レジスト特性の向上が認められるものの、より高度化しているレジストに対する要求特性、特に解像度に対しては、さらなる改善が求められている。

加えて、従来のレジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンは、エッチング工程において発生する熱により、形状劣化（熱変形）が生じ、レジストパターンの形状を正確に基板に転写することができないという問題があった。

この問題に関しては、アルカリ可溶性樹脂に、酸または塩基により分解される保護基として、反応に利用可能な陽子を有する第2カルボニウム・イオン中間体を分解の際に形成するような基を導入することにより、レジストパターンの耐熱分解性を向上させることが提案されている（特開平5-19139号公報）。しかしながら、例えば、*t*-ブチル基を酸レイビル基（酸により分解される保護基）の置換基として有する重合体を含有するレジスト組成物と較べた場合、上記公報記載のレジスト組成物を用いて得られたレジストパターンは、耐熱分解性については改善されているものの、熱変形特性の改善は認められず、さらには、レジスト膜として必要な感度に関しては、不十分である。

ごく最近の例として、ヒドロキシスチレンと（メタ）アクリレートとの共重合体を含有するレジスト組成物が提案されており（特開平6-266112号公報）、該共重合体に結合させる酸レイビル基として、*t*-ブチル基及び $\alpha$ -メチルベンジル基が具体例に挙げられている。しかしながら、当該レジスト組成物の使用により、解像性の向上が認められるものの、いまだ十分ではなく、さらなる解像性の向上が求められている。

このように、活性化放射線として短波長紫外線やKrFエキシマレーザー光を使用してレジストパターンを形成する技術において、熱により変形されにくく、しかも、感度や解像性などのレジスト特性のバランスにも優れたレジスト組成物は、得られていないのが現状であった。

## 25 発明の開示

本発明の目的は、酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有する

重合体と、活性化放射線により照射されると酸を生成する放射線感応性化合物とを含有するレジスト組成物であって、感度及び解像度に優れたレジスト組成物を提供することにある。

また、本発明の目的は、耐熱分解性及び耐熱変形性などの耐熱性に優れたレジストパターンを形成することができるレジスト組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、このような優れた諸特性を有するレジスト組成物を用いたパターン形成方法、特に耐熱性に優れたレジストパターンを形成することができるパターン形成方法を提供することにある。

発明者らは、前記従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究した結果、少なくとも2個の置換基を持つアシル基をアルコール残基とする(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位を有する重合体と光酸発生剤とを必須成分として含有するレジスト組成物を用いると、高感度かつ高解像度のレジスト膜が得られ、それに加えて、形成されたレジストパターンの耐熱変形性にも優れていることを見いだした。このレジストパターンは、活性化放射線を照射することにより、さらに耐熱性を高めることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有する重合体(a)と、活性化放射線により照射されると酸を生成する放射線感応性化合物(b)とを含有するレジスト組成物において、該重合体(a)が、少なくとも2個の置換基を持つアシル基をアルコール残基とする(メタ)アクリル酸エステル(i) 10～100重量%と、これと共重合可能なモノマー(ii) 0～90重量%とを重合してなる重合体であることを特徴とするレジスト組

成物が提供される。

また、本発明によれば、基板上に、酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有する重合体（a）と、活性化放射線により照射されると酸を生成する放射線感応性化合物（b）とを含有し、該重合体（a）が、少なくとも2個の置換基を持つアリル基をアルコール残基とする（メタ）アクリル酸エステル（i）10～100重量%と、これと共重合可能なモノマー（ii）0～90重量%とを重合してなる重合体であるレジスト組成物の溶液を塗布し、乾燥してレジスト膜を形成し、次いで、該レジスト膜にパターン状に活性化放射線を照射した後、アルカリ現像液により被照射部分を溶解除去して現像することを特徴とするパターン形成方法が提供される。

現像工程により形成されたレジストパターンに、さらに、活性化放射線を照射することが、耐熱性をさらに高める上で好ましい。

#### 15 発明を実施するための最良の形態

##### < 重合体（a） >

本発明では、少なくとも2個の置換基を持つアリル基をアルコール残基とする（メタ）アクリル酸エステル（i）10～100重量%と、これと共重合可能なモノマー（ii）0～90重量%とを重合してなる重合体をレジスト組成物の樹脂結合剤として使用する。

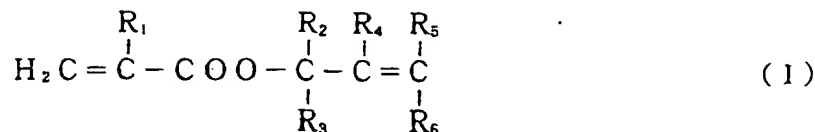
（メタ）アクリル酸エステル（i）は、当該エステルのアルコール残基部分が少なくとも2個の置換基を持つアリル基である。この特定のアリル基を有するエステル部が酸に対して不安定な基となる。

（メタ）アクリル酸エステル（i）に由来する繰り返し単位が、重合体中で酸に対して不安定な基を持つ構造単位を形成する。

このような（メタ）アクリル酸エステル（i）としては、下記の



式 (I)



- 5 (式中、 $\text{R}_1$ は、水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、またはハロゲン原子で置換された炭素原子数1～5のアルキル基であって、かつ、これらのうちの少なくとも2個は、炭素原子数1～5のアルキル基、またはハロゲン原子で置換された炭素原子数1～5のアルキル基である。)
- 10

で表されるものが好ましい。

- 式 (I) 中、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ は、好ましくは、水素原子または炭素原子数1～3のアルキル基であり、より好ましくは、水素原子またはメチル基である。また、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ の内の2個がメチル基であるものが特に
- 15 好ましい。

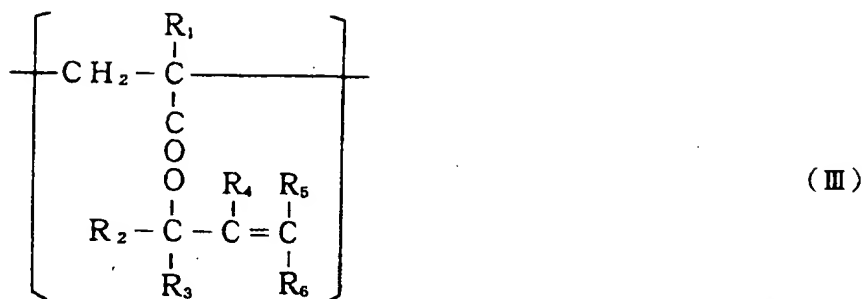
本発明において、少なくとも2個の置換基を持つアリル基は、好ましくは、下記の式 (II) で表される基である。



20

本発明において、酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有する重合体 (a) は、好ましくは、下記の式 (III) で表される構造単位を有する重合体である。

25



前記式 (I) で表される (メタ) アクリル酸エステル (i) としては、例えば、1, 1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート、1, 1-ジメチル-2-プロペニル アクリレート、1-メチル-2-ブテニル メタクリレート、1-メチル-2-ブテニル アクリレート、3-メチル-2-ブテニル メタクリレート、及び3-メチル-2-ブテニル アクリレートが挙げられる。

これらの (メタ) アクリル酸エステル (i) は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明では、酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有する重合体 (a) として、少なくとも一種の (メタ) アクリル酸エステル (i) の重合体または共重合体を使用することができる。また、本発明では、該重合体 (a) として、(メタ) アクリル酸エステル (i) と、これと共重合可能なモノマー (ii) との共重合体を用いることができる。共重合体を用いると、より一層解像度が向上し、耐熱性にも優れる。

共重合可能なモノマー、(ii) としては、種々のものを使用することができるが、好ましいものとして、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、4-tert-アミルオキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレンなどのビニル芳香族化合

物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、  
2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）  
アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メ  
タ）アクリレート、1-アダマンタン（メタ）アクリレート、2-

5 アダマンタン（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート；  
を挙げることができる。これらの中でも、アルカリ現像液への溶解  
性及び解像度の観点から、ビニル芳香族化合物がより好ましく、ス  
チレン、及びヒドロキシスチレン（例えば、4-ヒドロキシスチレ  
ン、3-ヒドロキシスチレン）が特に好ましい。

10 重合体（a）における各モノマー成分の割合（結合量基準）は、  
（メタ）アクリル酸エステル（i）が10～100重量％で、これ  
と共重合可能なモノマー（ii）が0～90重量％である。（メタ）  
アクリル酸エステル（i）の割合が10重量％未満であると、十分  
な感度及び解像性を得ることが困難になる。（メタ）アクリル酸エ  
15 ステル（i）の割合は、好ましくは15重量％以上、より好ましく  
は25重量％以上、特に好ましくは30重量％以上である。

重合体（a）が（メタ）アクリル酸エステル（i）と、これと共  
重合可能なモノマー（ii）との共重合体である場合、共重合によ  
るレジスト特性の改善効果の観点からみて、共重合割合は、（メタ）  
20 アクリル酸エステル（i）が通常10～90重量％、好ましくは15  
～80重量％、より好ましくは25～70重量％、特に好ましくは  
30～60重量％であり、共重合可能なモノマー（ii）が通常10  
～90重量％、好ましくは20～85重量％、より好ましくは30  
～75重量％、特に好ましくは40～70重量％である。

25 重合体（a）は、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルなどの  
ラジカル重合触媒を用いたラジカル重合法により調製することがで

きる。その分子量は、特に制限されるものではないが、解像度の点から、上限は、好ましくは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）によるポリスチレン換算分子量で、100,000、より好ましくは50,000であり、成膜性の点から、下限は、好ましくは1,000、より好ましくは2,000である。

また、重合体（a）のGPC分析による分散度（MwD）は、通常1.00～3.00、好ましくは1.50～2.50である。

#### <放射線感応性化合物（b）>

本発明において用いられる放射線感応性化合物（b）は、活性化放射線により照射されるとブレンステッド酸またはルイス酸を発生する化合物（すなわち、光酸発生剤）であれば特に制限はなく、例えば、各種オニウム塩、各種ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス（スルホニル）ジアゾメタン系化合物、 $\alpha$ -カルボニル- $\alpha$ -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などを用いることができる。

オニウム塩の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩などが挙げられる。オニウム塩の対アニオンを形成する化合物としては、例えば、ホウ素酸、砒素酸、磷酸、アンチモン酸、スルホン酸、カルボン酸、またはこれらのハロゲン化物などが挙げられる。

ハロゲン化有機化合物としては、例えば、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセ

トフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロ  
ゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、  
ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化  
合物、ハロゲン含有トリアゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロ  
ン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳  
香族炭化水素化合物、その他のハロゲン含有ヘテロ環状化合物、含  
5 ハロゲン系難燃剤、有機クロロ系農薬などが挙げられる。

キノンジアジド化合物としては、ベンゾキノンジアジドスルホン  
酸エステル、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ナフトキ  
10 ノンジアジド誘導体のスルホン酸エステル、ナフトキノンジアジド  
のスルホン酸クロライド、ナフトキノンジアジド誘導体のスルホン  
酸クロライドなどが挙げられる。

$\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス（スルホニル）ジアゾメタン系化合物としては、未  
置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニ  
15 ル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する $\alpha$ 、  
 $\alpha$ -ビス（スルホニル）ジアゾメタンなどが挙げられる。

$\alpha$ -カルボニル- $\alpha$ -スルホニルジアゾメタン系化合物としては、  
未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケ  
ニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する $\alpha$ -  
20 -カルボニル- $\alpha$ -スルホニルジアゾメタンなどが挙げられる。

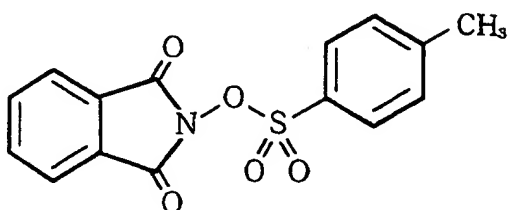
スルホン化物としては、未置換、あるいは置換基としてアルキル  
基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基  
を有するスルホン化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

有機酸エステルとしては、未置換、あるいは置換基としてアルキ  
25 ル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状  
基を有するカルボン酸エステル、スルホン酸エステルなどが挙げら

れる。

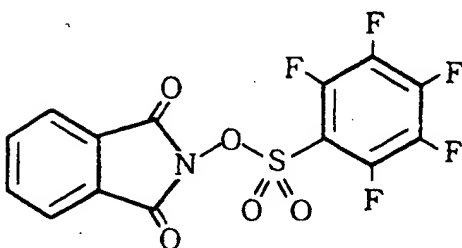
これらの中でも、特にスルホン酸エステルが好ましく、その具体例としては、以下の式(1)～(12)で表されるフタルイミドスルホン酸エステル構造やカンファスルホン酸エステル構造を有する

5   ものが挙げられる。



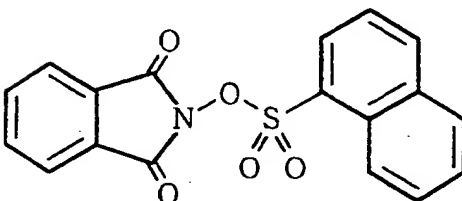
(1)

10



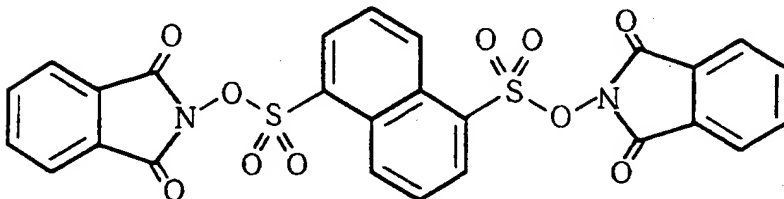
(2)

15



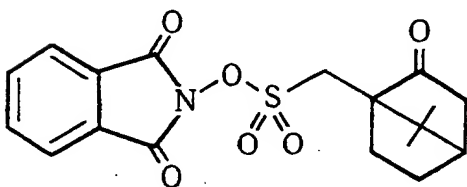
(3)

20

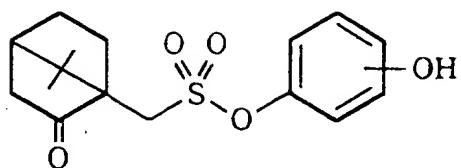


(4)

25

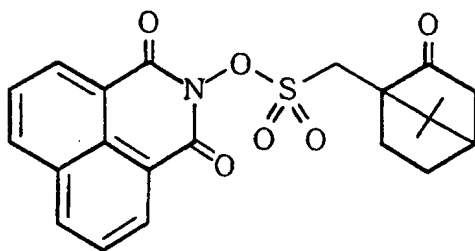


(5)



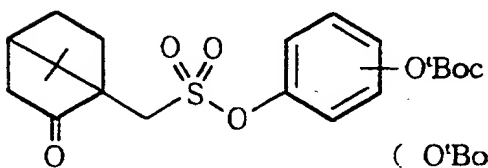
(6)

5



(7)

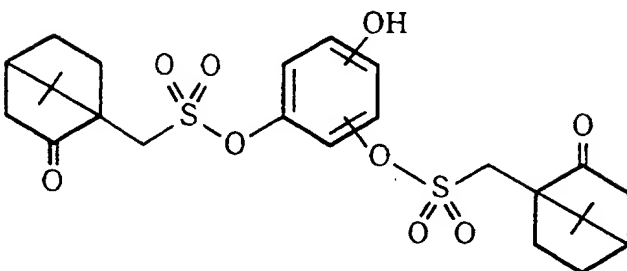
10



(8)

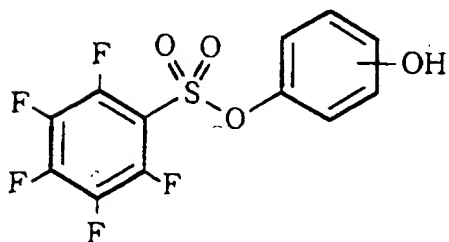
( O'Boc = t-ブチルジカルボキシ基 )

15



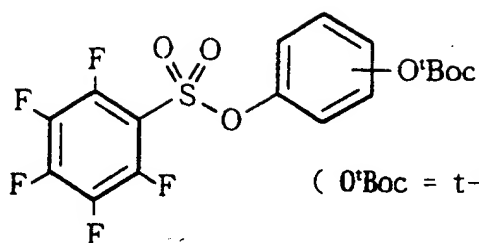
(9)

20



(10)

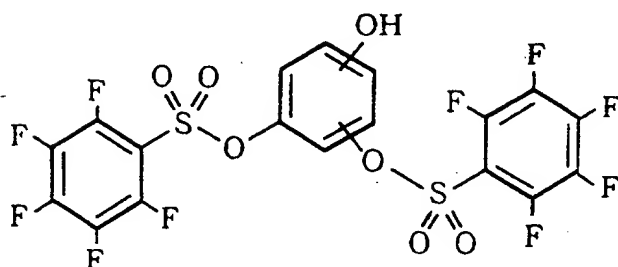
25



(11)

( O'Boc = t-ブチルオキシカルボニルオキシ基 )

5



(12)

10

式(5)～(9)で表される化合物は、不斉炭素原子を含んだ化合物であるが、それらに限らず不斉炭素を含んだ化合物を使用する場合には、光学異性体の純品でも混合物でもどちらでも使用することができる。

15 有機酸アミド化合物としては、未置換、あるいは置換基としてアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するカルボン酸アミド、スルホン酸アミドなどが挙げられる。

20 有機酸イミド化合物としては、未置換、あるいは置換基としてアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するカルボン酸イミド、スルホン酸イミドなどが挙げられる。

これらの放射線感応性化合物(b)は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。放射線感応性化合物(b)の配合割合は、重合体(a)100重量部に対して、通常0.01～50重量部、好ましくは0.1～20重量部、より好

25



ましくは0.2～15重量部である。この配合割合が0.01重量部未満では、レジストパターンの形成が困難となる。この配合割合が大きすぎると、現像残が発生し易くなったり、レジストパターンの形状が悪化する。

## 5 < 溶剤 >

本発明において、重合体(a)と放射線感応性化合物(b)を必須成分として含有するレジスト組成物は、通常、溶剤に溶解させて用いる。溶剤は、一般にレジスト組成物用の溶剤として使用されているものを用いることができる。溶剤の具体例としては、アセトン、  
10 メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン類；n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリ  
15 コールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2  
20 -オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソ  
25 ルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエー

テルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；N，N－ジメチルホルモアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルアセトアミド、N－メチルピロリドンなどの極性溶媒などが挙げられる。

10 これらの中でも、特に乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及び2－ヘプタノンが好ましい。これらの溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。溶剤は、各成分が均一に溶解するに足りる量比で用いられる。

15 <任意成分>

本発明においては、添加剤としてレジスト組成物に一般に添加されているもの、例えば、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリエーション防止剤などの各成分と相溶性のある添加剤を含有させることができる。

20 <現像液>

本発明のレジスト組成物から形成されたレジスト膜に活性化放射線をパターン状に照射すると、被照射部分において、放射線感応性化合物（b）に由来する酸を触媒として、重合体（a）中の「少なくとも2個の置換基を持つアシル基」を有するエステル部が分解して極性基が形成される。その結果、被照射部分のレジスト組成物がアルカリ可溶性となる。一方、照射されていない未露光部分は、無

25

極性溶媒により溶解除去することができる。したがって、本発明のレジスト組成物は、現像剤を選択することにより、ポジ型またはネガ型として働くが、通常は、アルカリ現像液を用いてポジ型レジストとして使用する。

- 5       アルカリ現像液としては、通常、アルカリ水溶液を用いる。その具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリの水溶液；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液；トリメチルアミン、ト
- 10       リエチルアミンなどの第三アミンの水溶液；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類の水溶液；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、
- 15       トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液；などが挙げられる。また、必要に応じて、上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶液有機溶媒、界面活性剤、樹脂の溶解抑止剤などを添加することができる。

20       <パターン形成方法>

- 本発明のレジスト組成物は、樹脂結合剤かつ感酸物質として重合体（a）、及び光酸発生剤として放射線感応性化合物（b）をそれぞれ用い、必要に応じて、各種添加剤を含むものであって、通常、これらの各成分を溶剤に溶解させたレジスト組成物溶液として用い
- 25       られる。

このレジスト組成物を用いて、微細加工の際にパターンを形成す

るには、基板上に、レジスト組成物の溶液を塗布し、乾燥してレジスト膜を形成し、次いで、該レジスト膜にパターン状に活性化放射線を照射した後、アルカリ現像液により被照射部分を溶解除去して現像する。

5 現像工程により形成されたレジストパターンは、エッチング工程に付されるが、この際に、耐熱性（特に耐熱変形性）をより一層高めるために、現像工程の後、活性化放射線を照射することが好ましい。

10 半導体素子の製造では、基板としてシリコンウェーハを用い、レジスト組成物溶液をウェーハ表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる。塗布法としては、特にスピンコーティングが賞用される。

パターン形成のための露光は、遠紫外線やKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー光、電子線などの活性化放射線をレジスト膜へパターン状に照射することによって行われ、これによって潜像が形成される。照射後、熱処理（露光後ベーク）を行うと、化学反応（酸に対して不安定な基の分解または脱保護反応）を確実にすることができる。

露光後、現像することにより、レジストパターンを形成する。現像は、通常、アルカリ現像液に浸漬して行う。

本発明のレジスト組成物を用いて得られるレジストパターンは、活性化放射線照射すると、架橋反応が起こり、パターンの熱的特性（耐熱分解性や耐熱変形性）が大幅に改善される。ここで用いる活性化放射線源としては、太陽光、高圧水銀灯、低圧水銀灯、蛍光灯、白熱灯などが挙げられるが、これらの中でも、高圧水銀灯、低圧水銀灯が好ましい。この時の処理温度は、特に限定されるものではない。

いが、60～150℃の範囲が好ましい。処理温度が60℃未満では、十分な架橋を生じせしめることが困難であるか長時間を要し、150℃を超えると、架橋反応よりも樹脂の分解やパターンの熱変形が優先するおそれがある。

- 5 本発明のレジスト組成物は、感度及び解像度等のレジスト特性に優れる。しかも、本発明のレジスト組成物は、それを用いたレジストパターンを活性化放射線で照射することにより、180℃でも熱変形を示さなくなることから、耐熱変形性については、従来のレジストに例のないほど優れたものである。

10 実施例

以下に、合成例及び実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

[合成例1]

15 1-メチル-2-ブテニル メタクリレートの合成

- 3-ペンテン-2-オール 43.9 g (0.51 mol)、トリ  
エチルアミン 51.6 g (0.51 mol)、及びジクロロメタン  
300 ml を1リットルフラスコに仕込み、0℃に冷却した。この  
混合物を0℃で攪拌しながら、その中にメタクリロイルクロライド  
20 52.3 g (0.50 mol) を1時間かけて滴下し、さらに室温  
で5時間攪拌を続けた。得られた反応液から固形分をろ過し、3回  
水洗後、パラメトキシフェノール 5 g の存在下に蒸留して、42.  
4 g の1-メチル-2-ブテニル メタクリレートを得た。

[合成例2]

25 1, 1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレートの合成

3-ペンテン-2-オールに代えて2-メチル-3-ブテン-2

ーオール 43.9 g (0.51 mol) を用いたこと以外は、合成例 1 と同じ方法により、66.5 g の 1, 1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレートを得た。

[合成例 3]

5 3-メチル-2-ブテニル アクリレートの合成

3-メチル-2-ブテン-1-オール 43.9 g (0.51 mol)、トリエチルアミン 51.6 g (0.51 mol)、及びジクロロメタン 300 ml を 1 リットル フラスコ に仕込み、0℃ に冷却した。この混合物を 0℃ で攪拌しながら、その中にアクリロイルクロライド 45.3 g (0.50 mol) を 1 時間かけて滴下し、さらに室

10 ド 45.3 g (0.50 mol) を 1 時間かけて滴下し、さらに室温で 5 時間攪拌を続けた。得られた反応液から固形分をろ過し、3 回水洗後、パラメトキシフェノール 5 g の存在下に蒸留して、50.5 g の 3-メチル-2-ブテニル アクリレートを得た。

[合成例 4]

15 1-メチル-2-ブテニル アクリレートの合成

メタクリロイルクロライドに代えてアクリロイルクロライド 45.3 g (0.50 mol) を用いたこと以外は、合成例 1 と同じ方法により、42.1 g の 1-メチル-2-ブテニル アクリレートを得た。

20 [合成例 5]

ポリ (1, 1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート) の合成

合成例 2 と同じ方法により得られた 1, 1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート 77.1 g (0.50 mol)、ジオキサン 200 ml、及びアゾビスイソブチロニトリル 1.64 g (0.01 mol) を 1 リットルのセパラブルフラスコの仕込み、1 時間

25

窒素バブリングを行った。その後、窒素バブリングを続けながら、  
80℃で10時間攪拌を行った。得られた反応液を5リットルのメ  
タノールに投入し、生じた沈澱をろ過した。得られた固形分を乾燥  
後、150mlのテトラヒドロフラン（以下、THFと略記）に溶  
5 解した。この溶液を4リットルのメタノールに投入し、生じた沈澱  
をろ過した（再沈操作）。この再沈操作を2回繰り返した後、ろ過  
し、得られた固形分を乾燥して、73.6gのポリ（1，1-ジメ  
チル-2-プロペニル メタクリレート）を得た。

このようにして得られた重合体は、ゲルパーミエーションクロマ  
10 トグラフィー（GPC）による分析の結果、ポリスチレン換算の重  
量平均分子量（Mw）が17,900であり、分散度（MwD）が  
2.27であった。

#### 〔合成例6〕

##### ポリ（1-メチル-2-ブテニル アクリレート）の合成

15 1，1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレートに代えて合  
成例4と同じ方法により得られた1-メチル-2-ブテニル アク  
リレート70.1g（0.50mol）を用いたこと以外は、合成  
例7と同じ方法により、67.2gのポリ（1-メチル-2-ブテ  
ニル アクリレート）を得た。

20 このようにして得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 24,400$ で、 $M_wD = 2.43$ であった。

#### 〔合成例7〕

##### スチレン／1，1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート共 重合体の合成

25 スチレン62.5g（0.60mol）、合成例2と同じ方法に  
より得られた1，1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート

92.5 g (0.60 mol)、アゾビスイソブチロニトリル 3.94 g (0.024 mol)、及びジオキサン 400 ml を 1 リットルのセパラブルフラスコに仕込み、1 時間窒素バブリングを行った。その後、窒素バブリングを続けながら、80 °C で 7 時間撹拌を行った。得られた反応液を 5 リットルのメタノールに投入し、生じた沈澱をろ過した。得られた固形分を乾燥後、35.0 ml の THF に溶解した。この溶液を 4 リットルのメタノールに投入し、生じた沈澱をろ過した。この再沈操作を 2 回繰り返した後、ろ過し、得られた固形分を乾燥し、143.7 g のスチレン/1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート共重合体を得た。

このようにして得られた共重合は、GPC 分析の結果、 $M_w = 12,900$  で、 $M_w D = 1.68$  であった。この共重合体を  $^1H-NMR$  スペクトルで解析したところ、共重合比率は、スチレン : 1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート = 51 : 49 であった。

#### [合成例 8]

#### スチレン/1-メチル-2-ブテニル メタクリレート共重合体の合成

1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレートに代えて合成例 1 と同じ方法により得られた 1-メチル-2-ブテニル メタクリレート 92.5 g (0.60 mol) を用いたこと以外は、合成例 7 と同じの方法により、129.9 g のスチレン/1-メチル-2-ブテニル メタクリレート共重合体を得た。

このようにして得られた共重合体は、GPC 分析の結果、 $M_w = 14,100$  で、 $M_w D = 2.49$  であった。この共重合体を  $^1H-NMR$  スペクトルで解析したところ、共重合比率は、スチレン : 1-メチル-2-ブテニル メタクリレート = 48 : 52 であった。



## [合成例 9]

4-ヒドロキシスチレン/1, 1-ジメチル-2-プロペニル メ  
タクリレート共重合体の合成

4-ヒドロキシスチレン 72.1 g (0.60 mol)、合成例  
5 2と同じ方法により得られた1, 1-ジメチル-2-プロペニル  
メタクリレート 92.5 g (0.60 mol)、アゾビスイソブチ  
ロニトリル 1.48 g (0.009 mol)、及びジオキサン 400 ml  
を1リットルのセパラブルフラスコに仕込み、1時間窒素バブリン  
グを行った。その後、窒素バブリングを続けながら、80℃で15  
10 時間撹拌を行った。得られた反応液を5リットルのキシレンに投入  
し、生じた沈澱をろ過した。得られた固形分を乾燥後、350 ml  
のTHFに溶解し、4リットルのn-ヘキサンに投入し、生じた沈  
澱をろ過した。この再沈操作を2回繰り返した後、ろ過し、固形分  
を乾燥して、100.3 gの4-ヒドロキシスチレン/1, 1-ジ  
15 メチル-2-プロペニル メタクリレート共重合体を得た。このよ  
うにして得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 9,200$   
で、 $M_w D = 1.68$ であった。この重合体を $^1H-NMR$ スペクト  
ルで解析したところ、共重合比率は、4-ヒドロキシスチレン：1,  
1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート = 51：49であ  
20 った。

## [合成例 10]

4-ヒドロキシスチレン/3-メチル-2-ブテニル アクリレー  
ト共重合体の合成

1, 1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレートに代えて合  
25 成例 3と同じ方法により得られた3-メチル-2-ブテニル アク  
リレート 84.1 g (0.60 mol)を用いたこと以外は、合成

例 9 と同様の方法により、109.9 g のスチレン / 3-メチル-2-ブテニル アクリレート 共重合体を得た。

このようにして得られた共重合体は、GPC 分析の結果、 $M_w = 10,600$  で、 $M_w D = 1.82$  であった。この共重合体を  $^1H$ -NMR スペクトルで解析したところ、共重合比率は、4-ヒドロキシスチレン : 3-メチル-2-ブテニル メタクリレート = 5.4 : 4.6 であった。

#### [実施例 1]

合成例 5 で得られたポリ (1, 1-ジメチル-2-プロペニル  
メタクリレート) 100 部、光酸発生剤としてトリフェニルスルホ  
ニウム トリフレート 5 部、及びフッ素系界面活性剤 0.01 部を  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 440 部に溶  
解させ、次いで、溶液を孔径 0.1  $\mu m$  のポリテトラフルオロエチ  
レン製フィルター (ミリポア社製) で濾過して、レジスト溶液を調  
製した。

このレジスト溶液をシリコンウェーハ上にスピンコートした後、  
120  $^{\circ}C$  で 90 秒間のベークを行って、膜厚 0.7  $\mu m$  のレジスト  
膜を形成した。このレジスト膜を形成したウェーハに、KrF エキ  
シマレーザーステッパー ( $NA = 0.55$ ) とテスト用レチクルを  
用いて露光を行った。

露光後のウェーハは、90  $^{\circ}C$  で 60 秒間のベークを行った後、テ  
トラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に 1 分間浸漬して現象  
を行い、ポジ型パターンを得た。得られたレジスト膜の感度と解像  
度を測定した。

感度は、露光量を変えて 5 mm 角のパターンを形成し、残膜率が  
0 % となったときの露光量 ( $mJ / cm^2$ ) を測定した。

解像度は、上記方法により得られた感度の2倍の露光量で露光したとき形成された1:1のライン・アンド・スペース(L&S)の幅( $\mu\text{m}$ )を測定した。

結果は、表1に示す通りであった。

#### 5 [実施例2～6]

合成例5で得られた重合体に代えて、合成例6～10で得られた各重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてレジスト膜を作成し、現像を行って、ポジ型パターンを得た。これらの結果を表1に示す。

10

表 1

実施例	樹脂名	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ L&S)
1	ポリ(1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート)	10.0	0.34
2	ポリ(1-メチル-2-ブテニル アクリレート)	16.0	0.32
3	スチレン/1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート 共重合体	28.0	0.28
4	スチレン/1-メチル-2-ブテニル メタクリレート 共重合体	36.0	0.30
5	4-ヒドロキシスチレン/1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート 共重合体	12.0	0.24
6	4-ヒドロキシスチレン/3-メチル-2-ブテニル アクリレート 共重合体	14.0	0.25

15

20

#### [実施例7]

合成例5で得られた重合体100部、光酸発生剤としてN-カンファースルホニルオキシフタルイミド1.7部、及びフッ素系界面活性剤0.01部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート420部に溶解させ、孔径0.1 $\mu\text{m}$ のポリテトラフルオ

ロエチレン製フィルター（ミリポア社製）で濾過して、レジスト溶液を調製した。

このレジスト溶液をシリコンウェーハ上にスピコートした後、  
145℃で120秒間のベークを行うことにより、膜厚0.7μm  
5 のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を形成したウェーハに、  
KrFエキシマレーザーステッパー（NA=0.55）とテスト用  
レチクルを用いて露光を行った。露光後のウェーハは、140℃で  
120秒間のベークを行い、その後、テトラメチルアンモニウムヒ  
ドロキシド水溶液で1分間の浸漬現象を行って、ポジ型パターンを  
10 得た。得られたレジスト膜の感度と解像度は、表2に示す通りであ  
った。

#### [実施例8～12]

合成例5で得られた重合体に代えて、合成例6～10で得られた  
各重合体を用いたこと以外は、実施例7と同様にしてレジスト膜を  
15 作成し、現像を行って、ポジ型パターンを得た。これらの結果を表  
2に示す。

表 2

実施例	樹脂名	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m L&S)
7	ポリ(1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート)	4. 0	0. 3 0
8	ポリ(1-メチル-2-ブテニル アクリレート)	6. 0	0. 3 2
9	スチレン/1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート 共重合体	12. 0	0. 2 3
10	スチレン/1-メチル-2-ブテニル メタクリレート 共重合体	17. 0	0. 2 4
11	4-ヒドロキシスチレン/1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート 共重合体	5. 0	0. 2 5
12	4-ヒドロキシスチレン/3-メチル-2-ブテニル アクリレート 共重合体	4. 5	0. 2 5

## 〔実施例 13〕

実施例 11 で用いたレジスト溶液をシリコンウェーハ上にスピン  
コートした後、145℃で120秒間のベークを行うことにより、  
膜厚0.7 $\mu$ mのレジスト膜を形成し、次いで、KrFエキシマレー  
ザーステッパー（NA=0.55）とテスト用レチクルを用いて露  
光を行った。

露光後、直ちに150℃で120秒間のベークを行い、その後、  
テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現象  
を行って、ポジ型パターンを得た。

一方、同じレジスト膜サンプルを用い、露光してから1時間後に  
150℃で120秒間のベークを行い、その後、テトラメチルアン  
モニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現象を行って、ポジ型  
パターンを得た。

これらの方法により得られた各レジスト膜の感度と解像度は、表

3に示すとおりであり、露光後の放置による影響は認められなかった。

#### [実施例 1 4]

実施例 1 2 で用いたレジスト溶液を用いたこと以外は、実施例 1 3  
5と同様にして、①露光直後ベークと、②露光後、1 時間放置後ベークを行った 2 つ試料を作成し、それぞれの感度と解像度を測定した。結果は、表 3 に示すとおりであり、露光後の放置による影響は認められなかった。

表 3

実施例	樹脂名	露光直後ベーク		1 時間放置後ベーク	
		感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m L&S)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m L&S)
13	4-ヒドロキシスチレン/ 1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート 共重合体	5. 0	0. 2 5	5. 0	0. 2 5
14	4-ヒドロキシスチレン/ 3-メチル-2-ブテニル アクリレート 共重合体	4. 5	0. 2 5	4. 5	0. 2 5

#### [実施例 1 5]

実施例 6 で用いたレジスト組成物を使用し、実施例 6 と同様の方  
20法で 1  $\mu$ m ラインのレジストパターンを得た。そのレジストパターンについて、紫外線キュア処理 (9 0  $^{\circ}$ C / 高圧水銀灯照射 3 分間) を行った。

前記紫外線キュア処理後、レジストパターンが形成されたウェー  
ハを、所定温度に設定したホットプレート上において、5 分間の加  
25熱処理を行った。その結果、1 8 0  $^{\circ}$ C でも、パターン形状に変形が認められなかった。

一方、紫外線キュア処理を行わなかった場合には、レジストパターンが形成されたウェーハを、所定温度に設定したホットプレート上において、5分間の加熱処理を行ったところ、145℃でパターン形状に変形が認められた。

5     [実施例16]

実施例11で用いたレジスト組成物を使用し、実施例11と同様の方法で1μmラインのレジストパターンを得た。そのレジストパターンについて、紫外線キュア処理（90℃／高圧水銀灯照射3分間）を行った。

- 10     前記紫外線キュア処理後、レジストパターンが形成されたウェーハを、所定温度に設定したホットプレート上において、5分間の加熱処理を行った。その結果、180℃でも、パターン形状に変形が認められなかった。

- 15     一方、紫外線キュア処理を行わなかった場合には、レジストパターンが形成されたウェーハを、所定温度に設定したホットプレート上において、5分間の加熱処理を行ったところ、155℃でパターン形状に変形が認められた。

      [実施例17]

- 20     実施例5で用いたレジスト溶液をシリコンウェーハ上にスピコートした後、110℃で90秒間のベークを行うことにより、膜厚0.7μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、電子線描画装置（HL-800、日立製作所製）を用いて加速電圧50KeVで描画を行った。描画後のウェーハは、120℃で90秒間のベークを行い、その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で  
25     1分間の浸漬現像を行って、ポジ型パターンを得た。得られたレジスト膜の感度は、36μC/cm<sup>2</sup>で、0.15μmC/H（コンタ

クト／ホール)を解像していた。パターンは、ほぼ垂直の側壁を有し、荒れなども認められず、良好な形状を示していた。結果を表4に示す。

[実施例18]

- 5 実施例6で用いたレジスト溶液をシリコンウェーハ上にスピコートした後、110℃で90秒間のベークを行うことにより、膜厚0.7μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、電子線描画装置(HL-800、日立製作所製)を用いて加速電圧50KeVで描画を行った。描画後のウェーハは、120℃で90秒間のベーク  
10 を行い、その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現像を行って、ポジ型パターンを得た。得られたレジスト膜の感度は、42μC/cm<sup>2</sup>で、0.15μmC/Hを解像していた。いずれのパターンもほぼ垂直の側壁を有し、荒れなども認められず、良好な形状を示していた。結果を表4に示す。

15 [実施例19]

- 実施例11で用いたレジスト溶液をシリコンウェーハ上にスピコートした後、145℃で120秒間のベークを行って、膜厚0.7μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、電子線描画装置(HL-800、日立製作所製)を用いて加速電圧50KeVで  
20 描画を行った。描画後のウェーハは、120℃で90秒間のベークを行い、その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現像を行って、ポジ型パターンを得た。得られたレジスト膜の感度は、28μC/cm<sup>2</sup>で、0.15μmC/Hを解像していた。パターンは、ほぼ垂直の側壁を有し、荒れなども認められ  
25 ず、良好な形状を示していた。結果を表4に示す。

[実施例20]



実施例 12 で用いたレジスト溶液をシリコンウェーハ上にスピ  
コートした後、145℃で120秒間のベークを行って、膜厚0.  
7  $\mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、電子線描画装  
置 (HL-800、日立製作所製) を用いて加速電圧50 KeVで  
5 描画を行った。描画後のウェーハは、120℃で90秒間のベーク  
を行い、その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で  
1分間の浸漬現像を行って、ポジ型パターンを得た。得られたレジ  
スト膜の感度は、34  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  で、0.15  $\mu\text{m C}/\text{H}$  を解像し  
ていた。パターンは、ほぼ垂直の側壁を有し、荒れなども認められ  
10 ず、良好な形状を示していた。結果を表4に示す。

表 4

実施例	樹脂名	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m C}/\text{H}$ )
17	4-ヒドロキシチレン/1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート 共重合体	36.0	0.15
18	4-ヒドロキシチレン/3-メチル-2-ブテニル アクリレート 共重合体	42.0	0.15
19	4-ヒドロキシチレン/1,1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート 共重合体	28.0	0.15
20	4-ヒドロキシチレン/3-メチル-2-ブテニル アクリレート 共重合体	34.0	0.15

20 以上の実施例の結果から、本発明によれば、高感度かつ高解像度  
の熱安定性に優れたレジスト組成物が得られる。また、本発明のレ  
ジスト組成物を用いて形成したレジストパターンは、活性化放射線  
の照射により、大幅な耐熱変形性の改善を図ることができる。

#### 25 産業上の利用可能性

本発明によれば、感度、解像度などレジスト諸特性に優れたレジ

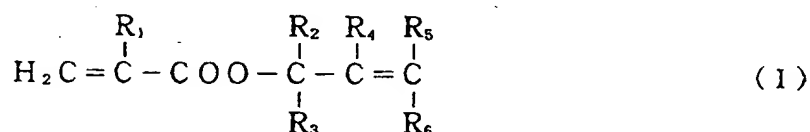
スト組成物が得られる。加えて、本発明のレジスト組成物を用いて得られるパターンは、活性化放射線照射により、耐熱変形性の顕著な改善を図ることができるため、高温条件下でのドライエッチング工程においても、精度良く微細加工された半導体素子を得ることができる。

したがって、本発明のレジスト組成物及びパターン形成方法は、半導体素子の微細加工用レジストとして利用することができる。

## 請求の範囲

1. 酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有する重合体 (a) と、活性化放射線により照射されると酸を生成する放射線感応性化合物 (b) とを含有するレジスト組成物において、該重合体 (a) が、少なくとも2個の置換基を持つアリル基をアルコール残基とする (メタ) アクリル酸エステル (i) 10～100重量%と、これと共重合可能なモノマー (i-i) 0～90重量%とを重合してなる重合体であることを特徴とするレジスト組成物。

2. 前記 (メタ) アクリル酸エステル (i) が、式 (I)



(式中、R<sub>1</sub>は、水素原子またはメチル基であり、R<sub>2</sub>～R<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、またはハロゲン原子で置換された炭素原子数1～5のアルキル基であって、かつ、これらのうちの少なくとも2個は、炭素原子数1～5のアルキル基、またはハロゲン原子で置換された炭素原子数1～5のアルキル基である。)

で表されるものである請求項1記載のレジスト組成物。

3. 前記式 (I) で表される (メタ) アクリル酸エステル (i) が、1, 1-ジメチル-2-プロペニル メタクリレート、1, 1-ジメチル-2-プロペニル アクリレート、1-メチル-2-ブテニル メタクリレート、1-メチル-2-ブテニル アクリレート、3-メチル-2-ブテニル メタクリレート、または3-メチル-2-ブテニル アクリレートである請求項2記載のレジスト組

成物。

4. 共重合可能なモノマー (i i) が、ビニル芳香族化合物である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

5. ビニル芳香族化合物が、スチレンである請求項 4 記載のレジスト組成物。

6. ビニル芳香族化合物が、ヒドロキシスチレンである請求項 4 記載のレジスト組成物。

7. 前記重合体 (a) が、(メタ) アクリル酸エステル (i) の重合体である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

8. 前記重合体 (a) が、(メタ) アクリル酸エステル (i) 10 ~ 90 重量%と、これと共重合可能なモノマー (i i) 10 ~ 90 重量%とを共重合してなる共重合体である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

9. 前記放射線感応性化合物 (b) が、スルホン酸エステル化合物である請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

10. 基板上に、酸に対して不安定な基を持つ構造単位を有する重合体 (a) と、活性化放射線により照射されると酸を生成する放射線感応性化合物 (b) とを含有し、該重合体 (a) が、少なくとも 2 個の置換基を持つアシル基をアルコール残基とする (メタ) アクリル酸エステル (i) 10 ~ 100 重量%と、これと共重合可能なモノマー (i i) 0 ~ 90 重量%とを重合してなる重合体であるレジスト組成物の溶液を塗布し、乾燥してレジスト膜を形成し、次いで、該レジスト膜にパターン状に活性化放射線を照射した後、アルカリ現像液により被照射部分を溶解除去して現像することを特徴とするパターン形成方法。

11. 現像工程により形成されたレジストパターンに、さらに、活性化放射線を照射する請求項10記載のパターン形成方法。

12. 活性化放射線の照射を60～150℃の温度範囲で行う請求項11記載のパターン形成方法。

5

10

15

20

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00175

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> G03F7/039, C08L33/06, C08L25/00, C08F299/00, C09D133/04, C09D125/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> G03F7/004, C08F20/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	JP, 7-181680, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), July 21, 1995 (21. 07. 95), Column 7, line 25 to column 9, line 36	1, 4-8
X	Column 26, paragraph (0084); column 29, paragraph (0099)	2 - 3
Y	Column 13, lines 28 to 39	9
Y	Column 46, lines 12 to 23	10
	JP, 6-289608, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), October 18, 1994 (18. 10. 94),	
X	Column 4, line 12 to column 5, line 10	1
X	Column 5, paragraph (0018); column 8, paragraph (0027)	2 - 3
Y	Column 10, line 19 to column 11, line 17	4-6, 8
Y	Column 13, lines 40 to 44	9
Y	Column 15, line 11 to column 16, line 7 (Family: none)	10
A	JP, 6-324494, A (Fujitsu Ltd.), November 25, 1994 (25. 11. 94), Column 2, line 33 to column 4, line 4	1-6, 8, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
March 19, 1997 (19. 03. 97)Date of mailing of the international search report  
April 1, 1997 (01. 04. 97)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00175

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Column 10, paragraph (0019); column 12, paragraph (0020) & US, 5443690, A & DE, 4409220, A1	9
A	JP, 5-113667, A (Mitsubishi Electric Corp.), May 7, 1993 (07. 05. 93), Column 2, line 40 to column 4, line 43	1-6, 8, 10
A	Column 5, line 4 to column 6, line 18 (Family: none)	9
EA	JP, 9-48821, A (Daicel chemical Industries, Ltd.), February 18, 1997 (18. 02. 97), Claim 4 (Family: none)	1 - 3
A	JP, 5-323610, A (Fujitsu Ltd.), December 7, 1993 (07. 12. 93), Column 3, lines 3 to 34 (Family: none)	11, 12
PY	JP, 8-194308, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), July 30, 1996 (30. 07. 96), Column 3, lines 15 to 43	1 - 10
PA	Column 25, lines 4 to 27 & WO, 96/12216, A1	11, 12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> G03F7/039, C08L33/06, C08L25/00,  
C08F299/00, C09D133/04, C09D125/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> G03F7/004, C08F20/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, Y X Y Y	J P, 7-181680, A (日本ゼオン株式会社), 21. 7月. 1995 (21. 07. 95) 第7欄, 第25行-第9欄, 第36行 第26欄 [0084], 第29欄 [0099] 第13欄, 第28-39行 第46欄, 第12-23行 (ファミリーなし)	1, 4-8 2-3 9 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 03. 97

国際調査報告の発送日

01.04.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎

印

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	J P, 6-289608, A (日本ゼオン株式会社), 18. 10月. 1994 (18. 10. 94)	
X	第4欄, 第12行-第5欄, 第10行	1
X	第5欄【0018】, 第8欄【0027】	2-3
Y	第10欄, 第19行-第11欄, 第17行	4-6, 8
Y	第13欄, 第40-44行	9
Y	第15欄, 第11行-第16欄, 第7行 (ファミリーなし)	10
	J P, 6-324494, A (富士通株式会社), 25. 11月. 1994 (25. 11. 94)	
A	第2欄, 第33行-第4欄, 第4行	1-6, 8, 10
A	第10欄【0019】, 第12欄【0020】 &US, 5443690, A&DE, 4409220, A1	9
	J P, 5-113667, A (三菱電機株式会社), 7. 5月. 1993 (07. 05. 93)	
A	第2欄, 第40行-第4欄, 第43行	1-6, 8, 10
A	第5欄, 第4行-第6欄, 第18行 (ファミリーなし)	9
EA	J P, 9-48821, A (ダイセル化学工業株式会社), 18. 2月. 1997 (18. 02. 97), クレーム4 (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 5-323610, A (富士通株式会社), 7. 12月. 1993 (07. 12. 93), 第3欄, 第3-34行 (ファミリーなし)	11, 12
	J P, 8-194308, A (日本ゼオン株式会社), 30. 7月. 1996 (30. 07. 96)	
PY	第3欄, 第15-43行	1-10
PA	第25欄, 第4-27行 &WO, 96/12216, A1	11, 12

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1992年7月)